

Hiroshi SAKAGUCHI et al.
03/25/04-BSKB
703-205-8000
0283-0190PUSI

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

181

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月28日
Date of Application:

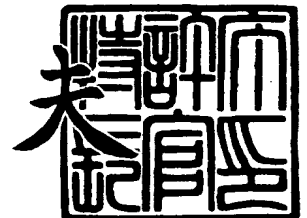
出願番号 特願2003-089519
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-089519]

出願人 三菱製紙株式会社
Applicant(s):

2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016695

【書類名】 特許願

【整理番号】 05P3542-01

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
 内

 【氏名】 坂口 博

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
 内

 【氏名】 鈴木 幸浩

【特許出願人】

 【識別番号】 000005980

 【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

 【代表者】 佐藤 健

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005289

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機微粒子及びポリビニルアルコールを含有する多孔質のインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、一定の温度（感温点）以下の温度領域では親水性を示し、感温点より高い温度領域では疎水性を示す高分子化合物を含有する高分子エマルジョンをポリビニルアルコールに対して 1～25 質量%含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項 2】 前記無機微粒子が湿式シリカを平均二次粒子径 400 nm 以下に粉碎した微粒子である請求項 1 に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項 3】 前記無機微粒子が気相法シリカである請求項 1 に記載のインクジェット用記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット用記録材料に関し、更に詳しくは、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、且つ生産性の高いインクジェット用記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、インクジェット用記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】

近年、フォトライクな光沢を有する記録材料として、気相法シリカのような超微粒子、あるいは数百 nm 程度まで粉碎した湿式法シリカをインク受容層の無機微粒子として用いることが提案されている。例えば、特公平 3-56552 号、特開平 10-119423 号、同 2000-211235 号、同 2000-30

9157号公報に気相法シリカの使用例が、特開平9-286165号、同平10-181190号公報に粉碎沈降法シリカの使用例が、特開2001-277712号公報に粉碎ゲル法シリカの使用例が開示されている。しかし、インクジェットプリンターの性能向上は目覚ましく、印字画像の高精細化とともに印字速度も急速に向上しており、更に高いインク吸収性が望まれている。

【0004】

一方、フォトライクな高い光沢と高いインク吸収性を有するインクジェット用記録材料を得るために、塗布液を支持体上に塗布した後の乾燥工程を比較的穏やかな条件で行う方法が開示されている。例えば、特開平11-91238号公報には風をあてないで乾燥する方法が、特開2001-10207号、同2001-96900号公報には比較的低温で乾燥する方法が開示されている。しかし、これらの方法では乾燥工程に長い時間が必要となるため、生産性を高くできないという問題がある。国際特許出願W002/85634号、特開2003-40916号公報には、シリカ等の無機微粒子とバインダーとして感温性高分子ラテックスを使用し、塗布液を支持体上に塗工後、該感温性高分子ラテックスの感温点以下の温度に冷却することによって、塗布液を増粘・ゲル化させ、この状態を保持したまま乾燥することによって、生産性が高く、良好な光沢とインク吸収性を有するインクジェット用記録材料を得る方法が開示されている（特許文献1、2）。しかしながら、該感温性高分子ラテックスとシリカ微粒子を含有する塗布液は感温点以下の温度で不可逆的に増粘・ゲル化を起こし、一度ゲル化した塗布液は再加熱しても流動性のある状態に戻らないため、例えば何らかの原因で塗布液が配管中で感温点以下の温度に下がると、配管が詰まりその対処が困難になるなど、生産工程上課題があった。

【0005】

【特許文献1】

国際特許出願W002/85634号公報（第3頁～第6頁）

【特許文献2】

特開2003-40916号公報（第3頁、第4頁）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性が高く、且つ生産性の高いインクジェット用記録材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、無機微粒子及びポリビニルアルコールを含有する多孔質のインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、一定の温度（感温点）以下の温度領域では親水性を示し、感温点より高い温度領域では疎水性を示す高分子化合物を含有する高分子エマルジョンをポリビニルアルコールに対して 1～25 質量%含有することを特徴とするインクジェット用記録材料によって達成された。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のインク受容層に用いられる無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン等公知の各種微粒子が挙げられるが、インク吸収性と生産性の点でシリカ微粒子が好ましく、特に微粉碎された湿式法シリカまたは気相法シリカを用いることが好ましい。

【0009】

非晶質合成シリカは、製造法によって湿式法シリカ、気相法シリカ、及びその他に大別することができる。湿式法シリカは、さらに製造方法によって沈降法シリカ、ゲル法シリカ、ゾル法シリカに分類される。沈降法シリカは珪酸ソーダと硫酸をアルカリ条件で反応させて製造され、粒子成長したシリカ粒子が凝集・沈降し、その後濾過、水洗、乾燥、粉碎・分級の行程を経て製品化される。沈降法シリカとしては、例えば日本シリカ（株）からニップシールとして、（株）トクヤマからトクシールとして市販されている。ゲル法シリカは珪酸ソーダと硫酸を酸性条件下で反応させて製造する。熟成中に微小粒子は溶解し、他の一次粒子どうしを結合するように再析出するため、明確な一次粒子は消失し、内部空隙構造を有する比較的硬い凝集粒子を形成する。例えば、日本シリカ（株）からニップ

ゲルとして、グレースジャパン（株）からサイロイド、サイロジェットとして市販されている。ゾル法シリカは、コロイダルシリカとも呼ばれ、ケイ酸ソーダの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾルを加熱熟成して得られ、例えば日産化学（株）からスノーテックスとして市販されている。

【0010】

気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、（株）トクヤマからQSタイプとして市販されている。

【0011】

本発明では、特に平均二次粒子径400nm以下に粉碎した湿式シリカが好ましく使用できる。本発明に用いられる湿式法シリカ粒子は、平均一次粒子径50nm以下、好ましくは3～40nmであり、且つ平均二次粒子径1μm以上、好ましくは5～50μmであるシリカ粒子が好ましく、さらにカチオン性化合物の存在下で平均二次粒子径400nm以下に微粉碎した湿式シリカ粒子が好ましい。しかも沈降法シリカ粒子が特に好ましい。尚、本発明でいう平均一次及び二次粒子径は電子顕微鏡（SEMとTEM）で観察する公知の方法に基づくものである。

【0012】

通常の方法で製造された湿式法シリカは、1μm以上の平均二次粒子径を有するため、これを微粉碎して使用する。粉碎方法としては、水性媒体中に分散したシリカを機械的に粉碎する湿式分散法が好ましく使用できる。この際、分散液の初期粘度上昇が抑制され、高濃度分散が可能となり、粉碎・分散効率が上昇してより微粒子に粉碎することができることから、吸油量が210ml/100g以下、平均二次粒子径5μm以上の沈降法シリカを使用することが特に好ましい。高濃度分散液を使用することによって、記録用紙の生産性も向上する。吸油量は、JIS K-5101の記載に基づき測定される。

【0013】

本発明の平均二次粒子径が400 nm以下の湿式法シリカ微粒子を得る具体的な方法としては、まず水中でシリカ粒子とカチオン性化合物を混合（添加はどちらが先であっても、また同時でも良い）しても良く、又それぞれの分散液あるいは水溶液を混合しても良く、のこぎり歯状ブレード型分散機、プロペラ羽根型分散機、またはローターステーター型分散機等の分散装置の少なくとも1つを用いて予備分散液を得る。必要であれば更に適度の低沸点溶剤等を添加してもよい。カチオン性化合物の量は、シリカ粒子に対して0.5～20質量%、好ましくは1～10質量%である。この範囲にすることによって、シリカ予備分散液の粘度が高くなりすぎず、固形分濃度を高くすることができる。本発明のシリカ予備分散物の固形分濃度は高いほうが好ましいが、あまり高濃度になると分散不可能となるため、好ましい範囲としては15～40質量%、より好ましくは20～35質量%である。

【0014】

次に、上記の方法で得られたシリカ予備分散物を、より強い機械的手段を与えることによって、平均二次粒子径が400 nm以下の湿式法シリカ微粒子分散液が得られる。機械的手段としては公知の方法が採用でき、例えばボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜施回型分散機等を使用することができる。

【0015】

本発明には、気相法シリカも好ましく使用できる。本発明に用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、30 nm以下が好ましく、より高い光沢を得るためには、15 nm以下が好ましい。更に好ましくは一次粒子の平均粒径が3～15 nm（特に3～10 nm）でかつBET法による比表面積が200 m²/g以上（好ましくは250～500 m²/g）のものをを用いることである。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1 gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または

容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【0016】

本発明のインク受容層には、気相法シリカをカチオン性化合物の存在下で、該気相法シリカの平均凝集粒径が300nm以下になるまで分散したものが好ましく使用できる。分散方法としては、通常のプロペラ攪拌、タービン型攪拌、ホモミキサー型攪拌等で気相法シリカと分散媒を予備混合し、次にボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜施回型分散機等を使用して分散を行うことが好ましい。

【0017】

シリカ分散に使用するカチオン性化合物としては、カチオン性ポリマーまたは水溶性金属化合物を使用できる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合物、特開昭59-20696号、同昭59-33176号、同昭59-33177号、同昭59-155088号、同昭60-11389号、同昭60-49990号、同昭60-83882号、同昭60-109894号、同昭62-198493号、同昭63-49478号、同昭63-115780号、同昭63-280681号、同平1-40371号、同平6-234268号、同平7-125411号、同平10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。特に、カチオン性ポリマーとしてジアリルアミン誘導体が好ましく用いられる。分散性および分散液粘度の面で、これらのカチオンポリマーの分子量は、2,000～10万程度が好ましく、特に2,000～3万程度が好ましい。

【0018】

水溶性金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシ

ウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、チタン、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、p-フェノールスルホン酸亜鉛、塩化チタン、硫酸チタン、乳酸チタン、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。

【0019】

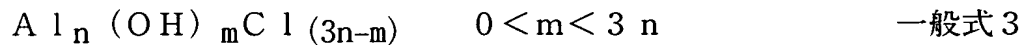
上記の水溶性多価金属化合物の中でも、アルミニウムもしくは周期律表4A族金属(例えばジルコニウム、チタン)からなる化合物が好ましい。特に好ましくは水溶性アルミニウム化合物である。水溶性アルミニウム化合物としては、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が知られており、好ましく用いられる。

【0020】

前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2

、または3で示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0021】



【0022】

これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)の名で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。

【0023】

本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物としては、チタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物がより好ましい。チタンを含む水溶性化合物としては、塩化チタン、硫酸チタンが挙げられる。ジルコニウムを含む水溶性化合物としては、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が挙げられる。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に1質量%以上溶解することを目安とする。

【0024】

本発明では無機微粒子のバインダーとしてポリビニルアルコールを使用する。ポリビニルアルコールは無機微粒子のバインダー能力に優れるとともに、透明性が高く、比較的室温付近での膨潤性が低いため、膨潤によるインク吸収阻害が少ないなどの特徴がある。主バインダーとしてポリビニルアルコールを使用し、感温性高分子ラテックスを併用することにより、塗布液を低温にしたときに十分な増粘を示し、且つ感温性高分子ラテックスを主バインダーとして使用した場合に

起こる、感温性高分子ラテックスと無機微粒子間の相互作用によると考えられる不可逆的ゲル化は起こらないため、塗布液の取扱い易さも良好である。

【0025】

完全または部分ケン化のポリビニルアルコール、またはカチオン変性ポリビニルアルコールが好ましい。特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化のものである。平均重合度200～5000のものが好ましい。

【0026】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0027】

ポリビニルアルコールの含有量は、少ないほどインク受容層中の空隙容積が大きくなりインク吸収性が高くなる面で好ましいが、少なすぎるとインク受容層が脆弱となりひび割れ等の表面欠陥が多くなったり、光沢が低下するため、無機微粒子に対して5～40質量%の範囲が好ましく、特に10～30質量%が好ましい。

【0028】

本発明は、ポリビニルアルコールの架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを含む化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン

の如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸、ほう酸塩、ほう砂の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸、ほう砂またはほう酸塩が好ましい。

【0029】

次に本発明の高分子エマルジョンについて説明する。本発明では、ある一定の温度を境に親水性／疎水性が急激に変化する性質を感温性、その境となる温度を感温点という。本発明の高分子エマルジョン中に含有される、一定の温度（感温点）以下の温度では親水性を示し、感温点より高い温度領域では疎水性を示す高分子化合物とは、単独で重合させた時に感温点を境に親水性／疎水性可逆変化を示す高分子化合物が得られるモノマーの単独重合物や、他のモノマーとの共重合物で該感温性を保持している高分子化合物である。この感温性は、例えば高分子化合物と水混合物の感温点での急激な粘度変化や急激な溶解度変化によって確認することができる。高分子エマルジョンの場合も同様であって、高分子エマルジョンの感温点での急激な粘度変化や透明性の変化によって、感温性および感温点を確認することができる。

【0030】

単独重合させたときに、感温性を与えるモノマーとしては、N-アルキル又はN-アルキレン（メタ）アクリルアミド誘導体（ここで、（メタ）アクリルとはメタアクリル（或いはメタクリル）又はアクリルを簡便に標記したものである）、ビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート誘導体等が公知であり適宜使用することができるが、本発明では特にN-アルキル又はN-アルキレン（メタ）アクリルアミド誘導体を使用することが好ましい。

【0031】

N-アルキル又はN-アルキレン（メタ）アクリルアミド誘導体の具体例としては、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-シクロプロピル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-n-

プロピルアクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピルアクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルピロリジン、N-(メタ)アクリロイルピペリジン、N-テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(2,2-ジメトキシエチル)-N-メチルアクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルホリンなどが挙げられる。感温性、取扱いやすさ、及び入手しやすさの点で、N-イソプロピルアクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-アクリロイルモルホリンが好ましい。

【0032】

上記感温性を示す高分子化合物を与えるモノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、親油性ビニル化合物、親水性ビニル化合物、イオン性ビニル化合物が挙げられ、親油性ビニル化合物の具体例としてはメチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類、スチレン、エチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。親水性ビニル化合物としては2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン等の単独重合では感温性を示さないアクリルアミド類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエチル等のカルボン酸基含有モノマー、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有モノマー及びこれらの4級アンモニウム塩等が挙げられる。本発明の無機微粒子がカチオン性化合物の存在下で微分散した無機微粒子である場合には、特に3級アミノ基及び／又は4級アンモニウム基を有するモノマーを共重合させた高分子化合物を含有する高分子エマルジョンが好ましい。

【0033】

また、共重合させるモノマーとしてカルボニル基を有するモノマーも好ましく

使用できる。特に、カルボニル基を含有するモノマーを使用した高分子エマルジョンと、少なくとも2個のヒドラジン基もしくはセミカルバジド基を有する架橋剤を塗布液に含有することは、得られるインク受容層の強度、耐水性の面で好ましい。カルボニル基を有するモノマーの具体例としては、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリレート等が挙げられ、ヒドラジン系架橋剤としては、アジピン酸ヒドラジドやポリイソシアネート化合物とヒドラジンとの反応により得られる生成物、その他市販のヒドラジン系架橋剤を利用することができる。

【0034】

本発明の高分子エマルジョンは、高分子化合物中の感温性を与えるモノマー成分と感温性を与えないモノマー成分の種類及び含有割合を選択することによって、感温点を調節可能である。温度応答性の面で感温性を与えないモノマー成分の割合は50質量%以下が好ましく、更に好ましくは30質量%以下である。

【0035】

本発明の高分子エマルジョンの感温点は特に限定されないが、通常1～100℃の範囲で調製可能であり、操作性の面で5～50℃が好ましく、更に5～40℃が好ましい。

【0036】

本発明の高分子エマルジョンの製造方法としては、通常の乳化重合の技術を利用することができるが、高分子化合物が感温点以上の温度で疎水性となることから、高分子化合物の感温点より高い温度で重合反応を行うことが好ましい。乳化重合に使用する界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性両性の何れの界面活性剤も使用できるが、本発明の無機微粒子がカチオン性化合物の存在下で微分散した無機微粒子である場合には、特にカチオン性界面活性剤が好ましい。また、反応性界面活性剤も好ましく使用できる。

【0037】

また、高分子エマルジョンの重合反応を行う際に、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコール誘導体の共存下に重合することは、ポリビニルアルコールとの相溶性が向上する点で好ましい。

【0038】

本発明の高分子エマルジョンは均一組成のエマルジョンであっても、中心部分と周辺部で組成が異なるエマルジョンであっても良いが、感温点以下の温度に冷却したときの増粘性、および塗布物の表面光沢の面でコア／シェル構造を有するエマルジョンが好ましい。この際、感温性を有する高分子化合物はシェル部分に含有させることが好ましい。

【0039】

コア部としては、公知の有機高分子エマルジョンや無機微粒子を使用することができる。コア部の粒径は、表面光沢の面から小さい方が好ましいが、製造上3～100nmのものが好ましく使用でき、更に好ましくは5～70nmである。

【0040】

本発明の高分子エマルジョンの平均粒径としては、塗布物の表面光沢、インク受容層のインク吸収性及び低温時の増粘性の面で10～300nmが好ましく、更に好ましくは50～200nmである。ここで言う平均粒径とは、感温点より高い温度で動的光散乱法により測定した数平均粒子径である。

【0041】

このような高分子エマルジョンの具体例としては、前述の特許文献1、2に記載の高分子エマルジョンが挙げられ、好ましく使用できる。

【0042】

本発明の高分子エマルジョンを塗布液に添加する際、添加時期は塗布前であれば、どの時点で添加しても良いが、感温点以上の温度に保温された液に添加することが好ましい。また、塗布液は塗布に供されるまで高分子エマルジョンの感温点以上の温度で保温される。

【0043】

塗布液が塗布された後は直ぐに高分子エマルジョンの感温点以下の温度、好ましくは感温点よりも5℃以上低い温度、更に好ましくは感温点よりも5℃以上低く且つ10℃以下の温度で10秒以上冷却し、次いで60℃以下の温度で乾燥することが好ましい。この乾燥条件を用いることによって、光沢とインク吸収性に優れるインクジェット用記録材料を高い生産性で製造することができる。

【0044】

すなわち、主バインダーとしてポリビニルアルコールを使用し、感温性高分子エマルジョンを併用することによって、感温性高分子エマルジョンの感温点以下の温度に冷却した時に強く増粘し、比較的強い乾燥条件でも空隙構造を保持できるため、高い光沢とインク吸収性を有するインクジェット用記録材料が高い生産性で製造することが可能となる。

【0045】

インク受容層に含有される本発明の高分子エマルジョンの含有量は、ポリビニルアルコールに対して1～25質量%の範囲であり、好ましくは5～20質量%の範囲である。この範囲にすることによって、塗布液を低温にした時に十分な増粘性が得られ、良好な表面光沢及びインク吸収性が得られる。感温性高分子エマルジョン量を多くして、ポリビニルアルコールに対して感温性高分子エマルジョンを同量程度使用すると、表面光沢が低下する傾向にある。また、上記範囲とすることで、冷却時の増粘が可逆的になり、増粘した塗布液を再加熱すると再び流動性を示すため、感温性高分子エマルジョンを主バインダーとして使用した場合のような配管詰まり等の製造工程上の問題もない。

【0046】

本発明のインク受容層に、耐水性改良目的等で更にカチオン性化合物を含有することが好ましい。カチオン性化合物の例としては、シリカの分散の説明で挙げたカチオン性ポリマー、及び水溶性金属化合物が挙げられる。分子量5,000～10万程度のカチオン性ポリマー、及びアルミニウムもしくは周期律表4A族金属（例えばジルコニウム、チタン）からなる化合物が好ましく、特にアルミニウム化合物を含有することが好ましい。カチオン性化合物は一種類を使用しても、複数の化合物を併用しても良い。

【0047】

本発明のインク受容層の乾燥塗布量としては、インク吸収性、インク受容層の強度、及び生産性の面で、無機微粒子の固形分として8～40 g/m²の範囲、特に10～30 g/m²の範囲が好ましい。

【0048】

本発明において、インクジェット用記録材料には、少なくとも1つの上記感温性高分子エマルジョンを含有するインク受容層に加え、さらに他の構成のインク吸収層、あるいは保護層等の他の機能を有する層を設けてもよい。

【0049】

本発明において、各層のインク受容層には、更に界面活性剤、硬膜剤、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0050】

本発明において、インク受容層を構成している各層の塗布方法は、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ケッドバーコーティング方式等がある。

【0051】

本発明に用いられる支持体としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、セロファン、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のフィルム、ポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗被紙等の吸水性支持体等が用いられる。好ましくは耐水性支持体が用いられる。耐水性支持体の中でも特にポリオレフィン樹脂被覆紙が好ましい。これらの支持体の厚みは、約50～250 μ m程度のものが好ましく使用される。

【0052】

フィルム支持体や樹脂被覆紙にインク受容層の塗布液を塗布する場合、塗布に先立って、好ましくはコロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、プラズマ処理等が行われる。

【0053】

支持体、特に耐水性支持体であるフィルムや樹脂被覆紙を使用する場合には、インク受容層を設ける面上に天然高分子化合物や合成樹脂を主体とするプライマー層を設けるのが好ましい。該プライマー層の上に、本発明のシリカ粒子含有の

インク受容層を塗布した後、冷却し、比較的低温で乾燥することによって、更にインク受容層の透明性が向上する。

【0054】

支持体上に設けられるプライマー層はゼラチン、カゼイン等の天然高分子化合物や合成樹脂を主体とする。係る合成樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0055】

上記プライマー層は、支持体上に0.01～5 μ mの膜厚（乾燥膜厚）で設けられる。好ましくは0.05～5 μ mの範囲である。

【0056】

本発明における支持体には筆記性、帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、顔料、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0057】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。尚、部及び％は質量部、質量％を示す。

【0058】

実施例 1

<ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製>

広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）と針葉樹晒サルファイトパルプ（NBSP）の1：1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5質量％、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0質量％、カチオン化澱粉を対パルプ2.0質量％、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5質量％添加し、水で希釈して1％スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量170g/m²になるように抄造し、乾

燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度 0.918 g/cm³ の低密度ポリエチレン 100 質量% の樹脂に対して、10 質量% のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を 320℃ で溶融し、200 m/分 で厚さ 35 μm になるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度 0.962 g/cm³ の高密度ポリエチレン樹脂 70 質量部と密度 0.918 の低密度ポリエチレン樹脂 30 質量部のブレンド樹脂組成物を同様に 320℃ で溶融し、厚さ 30 μm になるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【0059】

上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが 50 mg/m² となるように塗布乾燥して支持体を作成した。

【0060】

<下引き層>

石灰処理ゼラチン	100 部
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩	2 部
クロム明ばん	10 部

【0061】

<感温性高分子エマルジョン>

N, N-ジメルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル 4 級塩 5 部、メタクリル酸メチル 9 部、アクリル酸ブチル 9 部、スチレン 9 部、ダイアセトンアクリルアミド 2 部及び 2-ヒドロキシメタクリル酸エチル 2 部からなるコア部（数平均直径 11 nm）と N-イソプロピルアクリルアミド 290 部、ダイアセトンアクリルアミド 10 部、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル 4 級塩 3.5 部からなるシェル部を有し、数平均粒径 100 nm、樹脂固形分 11%、エタノール含有率 20% の高分子エマルジョンを調製した。感温点は 30℃ であった。

【0062】

<シリカ分散液 1>

水にジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー（分子量 9,000、4部）と沈降法シリカ（吸油量 200 ml / 100 g、平均一次粒径 16 nm、平均二次粒径 9 μ m、100部）を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機（ブレード周速 30 m / 秒）を使用して予備分散液を作成した。次に得られた予備分散物をビーズミルで処理して、固形分濃度 30 質量%、平均二次粒子径 200 nm のシリカ分散液 1 を得た。

【0063】

<シリカ分散液 2>

水にジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー（分子量 9,000、4部）と気相法シリカ（平均一次粒径 7 nm、比表面積 300 m² / g、100部）を添加し予備分散液を作成した後、高圧ホモジナイザーで処理して、固形分濃度 20 質量%、平均二次粒子径 140 nm のシリカ分散液 2 を製造した。

【0064】

<記録シート 1>

上記シリカ分散液 1 と他の薬品を 50℃ で混合して下記組成のインク受容層用塗布液を調整した。シリカ粒子の塗布量が 20 g / m² になるように、上記支持体上にスライドビード塗布方式で塗布し、先ず 8℃ で 30 秒間冷却し、次いで 20 ~ 45℃ の空気を順次吹き付けて乾燥した。

<インク受容層塗布液 1>

シリカ分散液 1 （シリカ固形分として）	100部
ポリビニルアルコール	18部
（ケン化度 88%、平均重合度 3500）	
ほう酸	3部
シリカの固形分濃度	16 質量%

【0065】

<記録シート 2>

上記記録シート 1 の冷却、乾燥条件を変更した。先ず、8℃ で 15 秒間冷却し、次いで 35 ~ 55℃ の空気を順次吹き付けて乾燥した。

【0066】

<記録シート3>

上記インク受容層用塗布液1のバインダー成分を、ポリビニルアルコール18部からポリビニルアルコール15部、感温性高分子エマルジョン3部（樹脂固形分としてポリビニルアルコールに対して20質量%）に変更した以外は、記録シート2と同様にして記録シート3を得た。

【0067】

<記録シート4>

上記インク受容層用塗布液1のバインダー成分を、ポリビニルアルコール18部からポリビニルアルコール13部、感温性高分子エマルジョン5部（樹脂固形分としてポリビニルアルコールに対して38質量%）に変更した以外は、記録シート2と同様にして記録シート4を得た。

【0068】

<記録シート5>

上記インク受容層用塗布液1のバインダー成分を、ポリビニルアルコール18部から感温性高分子エマルジョン18部に変更し、ホウ酸を抜いた以外は、記録シート2と同様にして記録シート5を得た。

【0069】

<記録シート6>

シリカ分散液2と他の薬品を50℃で混合して下記組成のインク受容層用塗液2を調整した。シリカ粒子の塗布量が20 g/m²になるように、上記支持体上にスライドビード塗布方式で塗布し、先ず8℃で15秒間冷却し、次いで35～55℃の空気を順次吹き付けて乾燥した。

<インク受容層塗布液2>

シリカ分散液2（シリカ固形分として）	100部
ポリビニルアルコール	23部
（ケン化度88%、平均重合度3500）	
ほう酸	4部
塩基性ポリ水酸化アルミニウム	3部

((株) 理研グリーン社製のピュラケムWT)

シリカの固形分濃度

10質量%

【0070】

<記録シート7>

上記インク受容層用塗布液2のバインダー成分を、ポリビニルアルコール23部からポリビニルアルコール20部と感温性高分子エマルジョン3部(樹脂固形分としてポリビニルアルコールに対して15質量%)に変更した以外は、記録シート6と同様にして記録シート7を得た。

【0071】

<記録シート8>

上記インク受容層用塗布液2のバインダー成分を、ポリビニルアルコール23部からポリビニルアルコール17部と感温性高分子エマルジョン6部(樹脂固形分としてポリビニルアルコールに対して35質量%)に変更した以外は、記録シート6と同様にして記録シート8を得た。

【0072】

<記録シート9>

上記インク受容層用塗布液2のバインダー成分を、ポリビニルアルコール23部から感温性高分子エマルジョン23部に変更し、ホウ酸を抜いた以外は、記録シート6と同様にして記録シート9を得た。

【0073】

得られた各々のインクジェット記録シートについて下記の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0074】

<塗布欠陥の評価>

塗布し乾燥したインク受容層の塗布面を観察し、以下の基準で評価した。

○; 塗布欠陥が全くなく、均一な塗布面である。

△; 薄い塗布筋が部分的に発生している。

×; 塗布筋が全面に発生している。

【0075】

＜白紙部光沢性＞

記録材料の印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

○：カラー写真並の高い光沢感が有る。

△：少し光沢感が有る。

×：光沢感が無い。

【0076】

＜インク吸収性＞

市販のインクジェットプリンター（エプソン社製、PM-950C）にてレッド、ブルー、グリーン、ブラックのベタ印字を行い、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察した。下記の基準で評価した。

◎：全く転写しない。

○：少しの転写が観察される。

△：印字部全体に薄い転写が観察される。

×：印字部全体に濃い転写が観察される。

【0077】

また、各塗布液について次の評価を行った。

＜塗布液ゲル化の可逆性＞

各塗布液をビーカーに取り、10℃に冷却してゲル化させた後、40℃に再加熱した時の塗布液を観察し、ゲル化可逆性を下記の基準で評価した。

○：流動性がある。

×：流動性がない。

【0078】

【表1】

	塗布 欠陥	白紙部 光沢	インク 吸収性	ゲル化 可逆性	備考
記録シート1	△	○	○	○	比較

記録シート 2	×	△	△	○	比較
記録シート 3	○	○	◎	○	本発明
記録シート 4	○	×	◎	○	比較
記録シート 5	○	○	◎	×	比較
記録シート 6	△	△	△	○	比較
記録シート 7	○	○	◎	○	本発明
記録シート 8	○	×	◎	○	比較
記録シート 9	○	○	◎	×	比較

【0079】

上記結果から、無機微粒子及びポリビニルアルコールを含有する多孔質のインク受容層を有するインクジェット用記録材料に、感温性高分子エマルジョンを併用することによって、生産性を高めるために乾燥条件を厳しくした場合でも塗布欠陥が少なく、インク吸収性の良好なインクジェット用記録材料が得られることがわかる。感温性高分子エマルジョンを主バインダーとして使用した場合のような不可逆的ゲル化も起こらない。また、感温性エマルジョンの量が多すぎると光沢が低下するため、感温性高分子エマルジョン量はポリビニルアルコールに対して本発明の範囲が好ましいことがわかる。

【0080】

【発明の効果】

本発明によれば、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、且つ生産性の高いインクジェット用記録材料が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、且つ生産性の高いインクジェット用記録材料を提供する。

【解決手段】 無機微粒子及びポリビニルアルコールを含有する多孔質のインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、一定の温度（感温点）以下の温度領域では親水性を示し、感温点より高い温度領域では疎水性を示す高分子化合物を含有する高分子エマルジョンをポリビニルアルコールに対して 1 ～ 2 5 質量%含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 3 - 0 8 9 5 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 8 0]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 1 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号

氏 名

三菱製紙株式会社